

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-323145

(P2000-323145A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	M 5 H 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-135310

(22) 出願日 平成11年5月17日 (1999. 5. 17)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 西原 啓徳

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学触媒及び該電気化学触媒を用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 リン酸型燃料電池のカソード触媒のごとき過酷な条件下においても長期にわたり触媒活性の維持されるものとする。

【解決手段】 白金と遷移金属から構成される合金微粒子をカーボンブラックに担持させた合金担持触媒より構成するものにおいて、合金微粒子を不規則な結晶構造を備えるものとする。

## 【特許請求の範囲】

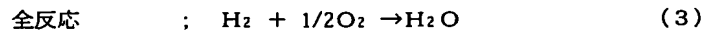
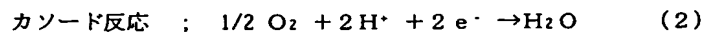
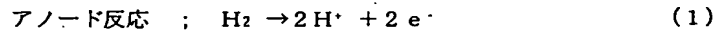
【請求項 1】カーボンブラックを担体とし、これに白金と遷移金属から構成される合金微粒子を担持させた合金担持触媒よりなり、かつ、前記合金微粒子が不規則な結晶構造を備えてなることを特徴とする電気化学触媒。

【請求項 2】合金微粒子を構成する前記の遷移金属が、8 族第 1 列の元素 (Fe, Co, Ni) の中から選定された 1 種類以上の元素であることを特徴とする請求項 1 記載の電気化学触媒。

【請求項 3】請求項 1 または 2 記載の電気化学触媒をカソード電極の触媒層に用いたことを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】



すなわち、アノードでは、外部から供給された水素が、アノード電極内に配置される触媒的作用によりプロトンと電子に解離する。生成したプロトンは、電解質であるりん酸中を移動してカソードに到達する。カソードでは、外部から供給された酸素と、電解質中を移動してきたプロトンと、外部回路を通ってきた電子とが、カソード電極内に配置される触媒的作用によって反応し、水蒸気を生成する。

【0005】上記の反応においては、(1) 式のアノード反応の反応速度に比べて、(2) 式のカソード反応の反応速度が圧倒的に遅いので、より速い速度でカソード反応が進められる触媒の開発が進められている。

【0006】開発当初は、カソード触媒として白金黒が用いられていたが、白金黒は表面積が小さいので、実用レベルの出力を得るには白金を多量に用いる必要があり、非常に不経済であった。このため、同量の白金でより大きな表面積が得られるものとして、カーボンブラック等を担体とし、これに白金を担持させた自己担持触媒が開発された。しかしながら、この白金単独の担持触媒では触媒活性が十分でなく、しかも耐久性もそれほど期待できないことから、その後、白金と、Fe, Co, Ni等の遷移金属からなる合金担持触媒が開発され、使用されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】りん酸型燃料電池の触媒は、約 200℃の温度で用いられ、しかも腐食性の高い高濃度のりん酸に曝される。りん酸型燃料電池の運転目標時間は最低でも 4 万時間と云われており、これを達成するためには、触媒はこの過酷な条件下でも長時間にわたり触媒活性を維持する必要がある。

【0008】本発明の目的は、上記のごとき過酷な条件下でも長時間にわたり触媒活性が維持され、より耐久性の高い電気化学触媒及び長時間特性を低下させることな

【発明の属する技術分野】この発明は、燃料電池などの電気化学反応を応用した機器に用いられる電気化学触媒及びこれを用いた燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気化学反応を応用した機器としてりん酸型燃料電池 (PAFC) を例にとり、従来の技術を説明する。

【0003】りん酸型燃料電池は、電解質としてりん酸を用い、その両側にアノード (燃料電極) とカソード (酸化剤電極) を配して構成される。燃料として水素を、酸化剤として酸素を用いた場合の各電極での反応を次式 (1)、(2) に、また全反応を式 (3) に示す。

## 【0004】

## 【化 1】

く運転可能な燃料電池を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明においては、電気化学触媒を、白金と遷移金属、例えば、8 族第 1 列の元素 (Fe, Co, Ni) の中から選定された 1 種類以上の元素、から構成される合金微粒子をカーボンブラックに担持させた合金担持触媒より構成し、かつ、上記の合金微粒子を不規則な結晶構造を備えるものとする。

【0010】以下、白金-コバルト合金担持触媒を例に採り、上記の手段の作用を説明する。白金-コバルト 2 成分系では広い組成範囲で α 固溶体 (不規則構造) が形成されるが、49.4at%Co の組成では、825℃以下において図 2 に示した CuAu 型の正方晶の規則構造 CoPt (格子定数; a = 3.803, c = 3.701) を探ることが知られている。この規則構造では、白金は面心立方構造の (1/2, 1/2, 0) の位置を占め、コバルトは残りの (1/2, 0, 1/2) と (0, 1/2, 1/2) の位置を占めると考えられている。この組成における規則構造と不規則構造の区別は X 線回折により明確に行うことができる。つまり、不規則構造においては、(111) 面の回折線より低角度側には回折線は現れないが、規則構造では、(111) 面より低角度側に回折線が現れる。また (111) 面より高角度側にも、不規則構造では観察されない回折線が現れる。

【0011】白金-コバルト合金担持触媒は、規則/不規則の結晶構造によらず、りん酸と接触すると合金粒子表面層のコバルトがりん酸に溶解し、合金表面は実質的に白金単独の層になることが XPS の測定により調べられている。

【0012】また、本発明者らの検討によれば、合金粒子がりん酸と接触し、合金触媒表面からコバルトが溶解した後も X 線回折の回折角から求めた格子定数には大き

な変化が見られなかった。すなわち、合金相が規則構造である場合でも、また不規則構造である場合でも、初期的には、合金粒子表面においてコバルトが溶出した後には空格子点が残る、白金の格子はコバルト溶出前と比較してほとんど変化しないものと推定される。

【0013】電極での電気化学反応は、触媒表面において起こると考えられている。この触媒表面について考えると、合金触媒においても、触媒がりん酸と接触すると、その表面は実質的に白金単独になるので、白金単独の粒子を担体に担持させた白金担持触媒と何ら変わることがないように思われるが、実際には、よく知られているように、白金担持触媒に比べて合金触媒の方が活性、ならびに耐久性の点で優れている。触媒表面がいずれも白金であるにもかかわらず、その活性や耐久性に違いが生じる原因についてはまだ解明されていないが、白金の格子定数が 3.924 であるのに対して、白金と遷移金属とで合金を形成すると、前述のごとく、格子定数が小さくなる（格子が縮む）ので、組成的には同じ白金であっても、この格子の縮み（原子間距離の短縮）により燃料電池のカソード反応の速度が速くなるものと考えられている。

【0014】また、空格子点を持つ構造は準安定な状態であると考えられ、これが安定な状態へと変化するにはある程度の時間が必要であり、これが、白金担持触媒に比べて合金触媒の方が安定な原因ではないかと考えられている。

【0015】次に、合金触媒中の規則／不規則の結晶構造に着目すると、Pt : Co = 50 : 50（原子比）の組成では、規則構造の場合には前述のごとく CuAu<sub>2</sub> 型の正方晶を採り、格子の a 軸あるいは b 軸に比べて c 軸はより縮む構造を採る。これに対して、コバルト原子と白金原子がランダムに置換している不規則構造では、格子は a 軸、b 軸、c 軸ともに均等に縮む立方晶の構造を採ることが知られている。したがって、この正方晶と立方晶との差が、規則構造と不規則構造との活性、耐久性の差となって現れるものと考えられる。

【0016】また、本発明者らによる結晶構造シミュレーションによれば、白金とコバルトの比率が 50 : 50（原子比）の場合の白金原子の周りに存在する白金原子の数（配位数）は、規則構造の場合には 4 であるが、不規則構造の場合には 6 であることが判明した。すなわち、合金触媒表面のコバルトが溶出し、空格子点ができても白金—白金の配位数は不規則構造の方が多く、これも、規則構造と不規則構造の挙動の違いに影響を与えるものと考えられる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。

<実施例 1> Cabot 社製、商品名 Vulcan XC-72R を約 2800℃で熱処理し、表面積が約 100 m<sup>2</sup>/g の担体を得

る。この担体 74 g を脱イオン水 3 リットルに分散させる。この後、白金として 20 g を含有する塩化白金酸水溶液を添加し、十分攪拌しながら液の温度を 50℃まで上昇させ、この状態で 2 時間攪拌を行う。続いて、炭酸ナトリウム水溶液を添加して溶液の pH を 10 以上としたのち、ギ酸ナトリウム 17 g を含む水溶液 1 リットルを約 2 時間かけて徐々に添加する。この液をさらに 1 時間攪拌したのち濾過分離する。得られたケーキから塩素を繰り返したのち、真空乾燥器により乾燥する。このようにして得られた触媒（以下、触媒 A と呼ぶ）の組成分析結果によれば、白金は 21.3 wt% であった。また、X 線回折の (220) 面の回折ピークの半値幅から求めた白金粒子の平均径は約 35 Å（約 3.5 nm）であった。

【0018】次に、上記の触媒 A を脱イオン水 3 リットルに分散させる。これに、6 g のコバルトを含む硝酸コバルト水溶液を添加し、液の温度を 25℃に設定して 2 時間攪拌する。この後に 29 wt% アンモニア水 33 g を含むアンモニア水 1 リットルを約 2 時間かけて添加した後、さらに 1 時間攪拌する。この後、ケーキを濾過分離し、ろ液の pH が中性になるまで濾過—洗浄を繰り返したのち、得られたケーキを真空乾燥して触媒（以下、触媒 B と呼ぶ）を得た。

【0019】触媒 B を管状炉内に配置し、窒素雰囲気に入れ、900℃で 2 時間熱処理を行う。熱処理終了後、反応管ごと電気炉から取出し、400℃まで 3 分間以内に急激に冷却し触媒（以下、触媒 C と呼ぶ）を得た。

【0020】触媒 C は、組成分析の結果、白金 20.1 wt%、コバルト 5.9 wt% であった。また、X 線回折測定では規則構造に起因するピークは検出されず、(220) 面の回折ピークの半値幅から求めた合金粒子の結晶子径は約 60 Å（約 6.0 nm）であった。

<実施例 2> 実施例 1 の触媒 A を脱イオン水 3 リットルに分散させる。この後、実施例 1 の硝酸コバルト水溶液の代わりに、6 g のニッケルを含む硝酸ニッケル水溶液を添加し、実施例 1 に記載の方法で触媒 A にニッケルを担持した後、さらに実施例 1 に記載の方法で熱処理を行って触媒（以下、触媒 D と呼ぶ）を得た。触媒 D は、組成分析の結果、白金 20.0 wt%、コバルト 6.0 wt% であった。また、X 線回折測定では規則構造に起因するピークは検出されず、(220) 面の回折ピークの半値幅から算出した合金粒子の結晶子径は約 65 Å（約 6.5 nm）であった。

<実施例 3> 実施例 2 において、硝酸ニッケル水溶液の代わりに、5.7 g の鉄を含む硝酸鉄水溶液を用い、同様の方法で触媒 A に鉄を担持させ、熱処理を行って触媒（以下、触媒 E と呼ぶ）を得た。

【0021】触媒 E は、組成分析の結果、白金 20.0 wt%、コバルト 5.6 wt% であった。また、X 線回折測定では規則構造に起因するピークは検出されず、(220)

面の回折ピークの半値幅から算出した合金粒子の結晶子径は約 68 Å (約 6.8 nm) であった。

<比較例>実施例 1 で得た触媒 B を管状炉内に配置し、窒素雰囲気中に置換した後、900 °C で 2 時間熱処理を行う。熱処理終了後、10 時間をかけて室温まで冷却し、触媒 (以下、触媒 F と呼ぶ) を得た。

【0022】触媒 F は、組成分析の結果、白金 20.0 wt %、コバルト 6.0 wt % であった。また、X 線回折測定では、同一組成で熱処理条件の異なる触媒 C では観測されなかった規則構造に起因するピークが観測された。(2 2 0) 面の回折ピークの半値幅から算出した合金粒子の結晶子径は約 62 Å (約 6.2 nm) であった。

【0023】図 1 は、上述の実施例の中から代表的なものとして選定した触媒 C と、比較例として製作した触媒 F を、それぞれカソードに組み込んで構成した燃料電池の単セルの端子電圧の経時変化を示す特性図である。カソード中に含まれる白金量は、ともに 1.0 mg/cm<sup>2</sup> である。また、アノードには同一仕様の触媒を用い、その白金量は 0.5 mg/cm<sup>2</sup> とした。運転条件は、いずれも温度 200°C、電流密度 300mA/cm<sup>2</sup> である。

【0024】図 1 から明らかなように、触媒 C をカソードに用いた単セルは、触媒 F をカソードに用いた単セルに比較して、運転初期には多少性能が低い、時間が経過しても安定した特性を示している。これに対して、触媒 F をカソードに用いた単セルは、運転初期の性能は良いが、運転時間の経過とともに端子電圧が低下して

り、明らかに劣化が認められる。これらの結果より、同一組成の触媒であっても、触媒 C のごとき不規則構造をもつ触媒の方が、触媒 F のごとき規則構造をもつ触媒より安定であると判断される。

【0025】図 1 では、白金と遷移金属の 8 族第 1 列の元素 Co との合金微粒子を用いて構成された触媒 C を代表例としてカソードに用いた単セルの特性を示したが、触媒 C と同様に遷移金属の 8 族第 1 列の元素 Ni あるいは Fe との合金微粒子を用いて構成され、かつ触媒 C と同様に不規則構造をもつ触媒 D や触媒 E を用いて燃料電池の単セルを構成することとしても同様に安定した特性を示すことが容易に類推される。

【0026】

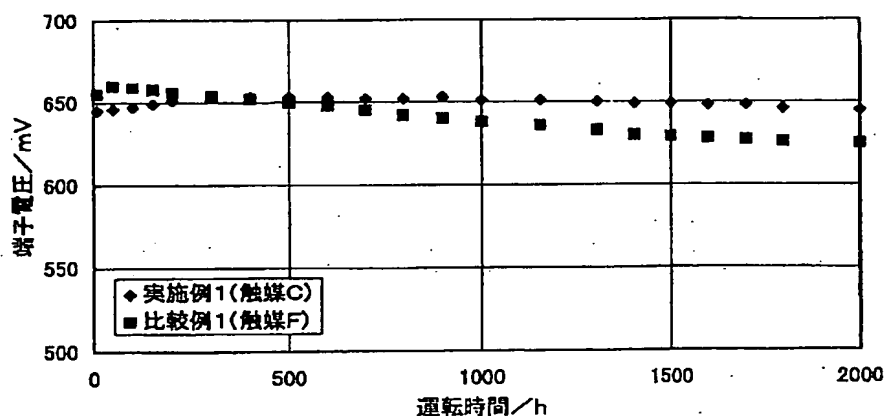
【発明の効果】上述のごとく、本発明においては、電気化学触媒を、白金と遷移金属から構成される合金微粒子をカーボンブラックに担持させた合金担持触媒より構成し、かつ、その合金微粒子を不規則な結晶構造を備えるものとしたので、長時間にわたり触媒活性が維持されることとなり、りん酸型燃料電池のごとき過酷な条件下においても仕様可能な耐久性の高い電気化学触媒が得られることとなった。

【図面の簡単な説明】

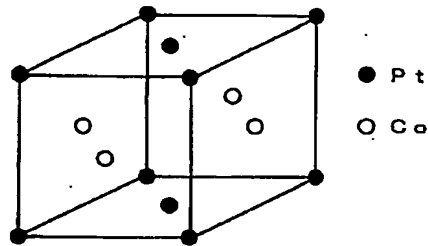
【図 1】実施例の触媒 C、ならびに比較例の触媒 F をカソードに組み込んで構成した燃料電池の単セルの端子電圧の経時変化を比較して示す特性図

【図 2】白金-コバルトの規則結晶格子を示す模式図

【図 1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA09 BA08A  
 BA08B BA08C BC65A BC65B  
 BC65C BC66A BC66B BC66C  
 BC67A BC67B BC67C BC68A  
 BC68B BC68C BC75A BC75B  
 BC75C CC32 DA06 EA01Y  
 EA02Y EB18Y EB19 FA02  
 FB08  
 5H018 AA04 AS03 BB01 BB12 BB13  
 BB16 CC06 EE02 EE03 EE05  
 EE10